

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月29日

出願番号
Application Number: 特願2003-203187
[ST. 10/C]: [JP2003-203187]

REC'D 02 SEP 2004
WIPO PCT

出願人
Applicant(s): 京セラ株式会社

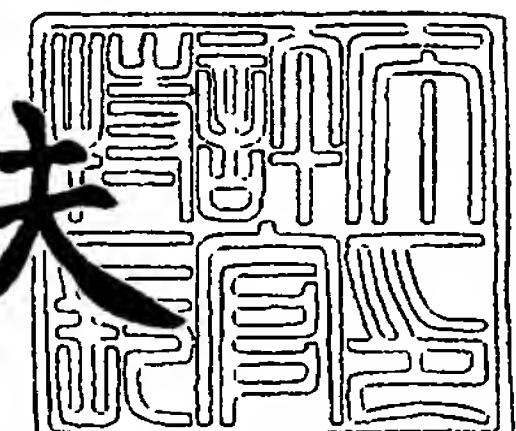
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 0000317381
【提出日】 平成15年 7月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C04B 35/00
【発明者】
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島
国分工場内
【氏名】 濱田 敏幸
【特許出願人】
【識別番号】 000006633
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005337
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐食性部材及びその製造方法並びに半導体製造装置用耐食性リング

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Y_2O_3 换算で 99.9 質量% 以上含む Y_2O_3 焼結体からなり、前記焼結体の表面近傍の平均結晶粒子径と内部の平均結晶粒子径の差が 30 μm 以下であることを特徴とする耐食性部材。

【請求項2】 前記 Y_2O_3 焼結体中の金属元素が質量基準で、 Si を SiO_2 换算で 300 ppm 以下、 Fe を Fe_2O_3 换算で 50 ppm 以下、 Al を Al_2O_3 换算で 100 ppm 以下、 Ti を TiO_2 换算で 100 ppm 以下、 Ca を CaO 换算で 50 ppm 以下、 Ce を CeO_2 换算で 50 ppm 以下、 アルカリ土類金属酸化物を 350 ppm 以下とすることを特徴とする請求項1に記載の耐食性部材。

【請求項3】 前記 Y_2O_3 焼結体の 10 MHz ~ 5 GHz における誘電損失が 2×10^{-4} 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐食性部材。

【請求項4】 前記 Y_2O_3 焼結体の密度が 4.8 g/cm³ 以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の耐食性部材。

【請求項5】 平均粒径が 1 μm 以下の原料粉末により成形された成形体を、 15 °C/Hr 以下の昇温速度で、 1600 ~ 1700 °C の焼成温度で焼成して Y_2O_3 焼結体を得ることを特徴とする耐食性部材の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載の Y_2O_3 焼結体を用いた半導体製造装置用耐食性リング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は Y_2O_3 焼結体並びにその製造方法に関し、更にはその Y_2O_3 焼結体を用いた半導体・液晶製造装置の内壁材（チャンバー）、マイクロ波導入窓、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をはじめとする半導体・液晶製造装置（エッチャーや CVD 等）の中でも特に腐食性ガスまたはそのプラ

ズマに対して高い耐食性を求める部材に適用できるものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体製造におけるドライエッティングプロセスや成膜プロセスなどの各プロセスにおいて、プラズマを利用した技術が盛んに使用されている。半導体の製造時におけるプラズマプロセスでは、特にエッティング、クリーニング用として、反応性の高いフッ素系、塩素系等のハロゲン系腐食性ガスが多用されている。これら腐食性ガス及びプラズマに接触する部分には、高い耐食性が要求される。

【0003】

被処理物以外でこれらの腐食性ガス及びプラズマに接触する部材は、一般に石英ガラスやステンレス、アルミニウム等の耐食性金属が利用されていた。

【0004】

また、セラミックス部材としては、アルミナ焼結体や窒化アルミニウム焼結体、及びこれらセラミックス焼結体に炭化珪素等のセラミック膜を被覆したもの等が使用されていた。

【0005】

更に、最近では上述の部材にかわり、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（以下YAGと記載）焼結体や Y_2O_3 焼結体が耐食性の優れる材料として使用されている。

【0006】

特に、前記 Y_2O_3 焼結体は耐食性が優れるとして、最近これらの焼結体がハロゲン系腐食性ガス及びそのプラズマに接触する部材として用いられている。

【0007】

特許文献1ではハロゲンガス或いはそのプラズマに曝される半導体製造装置用セラミックス部品であって、前記部品を構成するセラミックスが希土類酸化物を含むセラミックス焼結体からなり、熱伝導率が4.0W/m·K以下かつ室温から500°Cでの全放射率が80%以下であることを特徴とする半導体製造装置用セラミックス部品として、 Y_2O_3 を主体とするセラミックスを用いた例が記載されている。

【0008】

また、特許文献2にはハロゲンガスプラズマにより基板を処理する装置に用いられる基板処理用部材であって、ハロゲンガスプラズマに曝される部位が相対密度94%以上、純度99.5%以上のY₂O₃で構成されることを特徴とした低金属汚染の基板処理用部材の例が示されている。

【0009】

また、特許文献3にはハロゲン系ガスまたはハロゲンガスプラズマに曝される部位が、酸化イットリウムを30wt%以上含む酸化物で構成され、気孔率が3%を超え8%以下であることを特徴とするセラミックス部材の例が示されていた。

【0010】

また、特許文献4には腐食性ガス下でプラズマに曝される少なくとも表面領域が酸化イットリウム系焼結体であることを特徴とする耐プラズマ性部材の例が示されている。

【0011】

また、特許文献5には金属微量成分の含有量が、重量基準で、Si：200ppm以下、Al：100ppm以下、Na、K、Ti、Cr、Fe、Niの総量：200ppm以下であることを特徴とする酸化イットリウム焼結体の例が示されている。

【0012】

また、特許文献6には少なくともプラズマ雰囲気に曝される部位が、金属微量成分量が質量基準で、Si：400ppm以下、Al：200ppm以下であり、平均粒径が200μm以下、気孔率が5%以下である酸化イットリウムで構成されることを特徴とする酸化イットリウム質部材の例が示されている。

【0013】

本発明者らも特許文献7に示すように、Y₂O₃焼結体を用いた耐食性セラミックス部材について、緻密化されたY₂O₃焼結体を得るために様々な検討を行ってきた。

【0014】

また、特許文献8には酸化イットリウム（Y₂O₃）に酸化チタンを添加することで、低温焼成を可能とする酸化イットリウム基材セラミック組成物の例が示されていた。

【0015】

【特許文献1】

特開2001-139365

【0016】

【特許文献2】

特開2001-179080

【0017】

【特許文献3】

特開2001-181024

【0018】

【特許文献4】

特開2002-68838

【0019】

【特許文献5】

特開2002-255647

【0020】

【特許文献6】

特開2003-55050

【0021】

【特許文献7】

特開2001-181042

【0022】

【特許文献8】

特開平5-330911

【0023】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは種々の実験を通して、 Y_2O_3 焼結体は難焼結材料であり、これを大気雰囲気下で緻密化しようとすると1700℃以上の高温で焼成する必要があり、高温では焼結が急激に進むために、焼結体中の結晶粒に内外差を生じ、研削加工等の加工を施すと外観に色ムラを生じ、更に機械的特性の低下を招くという問題があること発見した。

【0024】

この Y_2O_3 焼結体の問題に対し、特許文献1～4では Y_2O_3 焼結体が難焼結体であり、緻密化が困難であるのに対して焼成温度が高温であるとの記載はあるものの、その製造方法においては一般的なセラミックスと同様の製法の記載しかなく、前記問題が生じさせずに特許文献1～4の特性を有する Y_2O_3 焼結体を得ることは困難である。

【0025】

また、特許文献5～7では、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに対する耐食性を考慮し、焼結体中の不純物量を制限して高純度とする旨の記載があるが、高純度ではより緻密化しにくく、これを特許文献5～7に記載のあるように所定温度で焼成する等の製造方法で得ようとするのは困難である。

【0026】

唯一、前記特許文献1～7の中で、特許文献4に平均粒径0.1～5.0 μm の酸化イットリウム粉末を造粒して、1500～2000℃の温度で焼成する工程を用いる記載がなされているが、原料粉体が1 μm 以下の平均粒径では高温で焼成すると微粒化の影響により焼結性が増すために、焼結体中の平均結晶粒子径の内外差がより顕著に現れてしまう。

【0027】

また、前記特許文献8のように、酸化チタンを不純物量としての範囲を超える0.01～20重量%添加して焼成すると、低温での焼成が可能となり、焼成工程において低コスト化がはかれるものの、酸化チタンを添加しているために Y_2O_3 焼結体純度が低下し、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマへの耐食性低下への影響を考慮すると好ましくない。

【0028】

更には、 Y_2O_3 焼結体は前述のように難焼結材であり、1700℃以上の高温で焼成する必要があり、生産性を考慮して他のセラミックスと同様の温度域にて焼成しようとした場合に、焼成温度の問題により専用の焼成炉を用いなければならず、どうしても焼成コストがアップしてしまうという問題もある。

【0029】

そこで本発明者らは、良好な耐食性を維持しつつ、上記酸化チタン等の焼結助剤添加量を抑え、 Y_2O_3 原料粉末の微粒化により焼結性を高めることで、低温での焼成を可能にしようと種々の実験を試みた結果、色ムラの発生しない Y_2O_3 の表面近傍と内部の結晶粒子径の差の範囲と、その範囲が得られる Y_2O_3 焼結体の製造方法を見いし、本発明に至った。

【0030】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題に鑑み、Yを Y_2O_3 換算で99.9質量%以上含む Y_2O_3 焼結体からなり、前記焼結体の表面近傍の平均結晶粒子径と内部の平均結晶粒子径の差が $30\mu m$ 以下の耐食性部材であることを特徴とする。

【0031】

また、前記 Y_2O_3 焼結体中の金属元素が、質量基準でSiを SiO_2 換算で300ppm以下、Feを Fe_2O_3 換算で50ppm以下、Alを Al_2O_3 換算で100ppm以下、Tiを TiO_2 換算で100ppm以下、Caを CaO 換算で50ppm以下、Ceを CeO_2 換算で50ppm以下、アルカリ土類金属酸化物を350ppm以下とすることを特徴とする。

【0032】

また、前記 Y_2O_3 焼結体の10MHz～5GHzにおける誘電損失が 2×10^{-4} 以下であることを特徴とする。

【0033】

また、前記 Y_2O_3 焼結体の密度が $4.8 g/cm^3$ 以上であることを特徴とする。

【0034】

また、前記 Y_2O_3 焼結体からなる耐食性部材を、平均粒径が $1\mu m$ 以下の原

料粉末により成形された成形体を、15°C/Hr以下昇温速度で、1600～1700°Cの焼成温度で焼成して製造することを特徴とする。

【0035】

また、半導体製造装置用耐食性リングに前記Y₂O₃焼結体を用いたことを特徴とする。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について詳細を説明する。

【0037】

本発明の耐食性部材は、ハロゲン系腐食性ガス或いはそのプラズマに対して高い耐食性が要求される半導体製造装置に使用される耐プラズマ部材として好適に使用されるものである。

【0038】

前記ハロゲン系腐食性ガスとしては、SF₆、CF₄、CHF₃、ClF₃、NF₃、C₄F₈、HF等のフッ素系、Cl₂、HCl、BCl₃、CCl₄等の塩素系ガス、或いはBr₂、HBr、BBr₃等の臭素系ガスなどがあり、これらの腐食性ガスが使用される1～10Paの圧力雰囲気下でマイクロ波や高周波が導入されると、これらのガスがプラズマ化され半導体製造装置用の各部材に接触することとなる。また、よりエッチング効果を高めるために前記のような腐食性ガスとともに、Ar等の不活性ガスを導入してプラズマを発生させることもある。

【0039】

本発明は前記のような、腐食性ガスやそのプラズマに曝される耐食性部材としてYをY₂O₃換算で99.9質量%以上含むY₂O₃焼結体からなり、前記焼結体の表面近傍の平均結晶粒子径と内部の平均結晶粒子径の差が30μm以下であるY₂O₃焼結体を用いる。

【0040】

ここで前記Y₂O₃焼結体は、Y₂O₃とフッ素系ガスが反応すると、主にYF₃を生成し、また塩素系ガスと反応するとYCl₃を生成するが、これらの反

応生成物の融点 (YF₃ : 1152°C, YCl₃ : 680°C) は、従来から用いられていた石英や酸化アルミニウム焼結体との反応により生成される反応生成物の融点 (SiF₄ : -90°C, SiCl₄ : -70°C, AlF₃ : 1040°C, AlCl₃ : 178°C) より高いために腐食性ガスやプラズマに高温で曝されたとしても安定した耐食性を備えている。

【0041】

また、本発明では前記Y₂O₃焼結体の表面近傍の平均結晶粒子径と内部の平均結晶粒子径の差が30μm以下としている。このように、結晶粒子径の差を抑えることで、Y₂O₃焼結体の焼成を従来よりも低温で実施しようと原料粉体を微粒化し焼結性を高めた際に、焼成後に焼結体表面と内部に色ムラを発生させることなく、機械的特性も低下することがない。

【0042】

ここで、前記Y₂O₃焼結体の表面近傍の平均結晶粒子径と内部の平均結晶粒子径の差を30μm以下としたのは、30μmより大きいと表面近傍と内部において、色ムラが発生し、焼成後に研削加工を施した際に、色ムラが表面に露出して著しく外観を損ねるからである。また表面近傍の平均結晶粒子径の大きな部分が強度低下するため、その部分を含む全体の強度も低下してしまう。より好ましくは、色ムラがなく強度低下の少ない15μm以下が良く、さらに好ましくは色ムラも強度低下もない8μm以下が良い。

【0043】

なお前記表面近傍とは、Y₂O₃焼結体の表面から4mm以下の厚さの範囲を示し、内部とはそれ以外の範囲を指す。平均結晶粒子径の測定は、焼結体の断面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡で一定範囲内の結晶粒子の個数、粒子径を確認後、平均を求め、平均結晶粒子径としている。

【0044】

また、本発明では金属元素を質量基準で、SiをSiO₂換算で300ppm以下、FeをFe₂O₃換算で50ppm以下、AlをAl₂O₃換算で100ppm以下、TiをTiO₂換算で100ppm以下、CaをCaO換算で50ppm以下、CeをCeO₂換算で50ppm以下、アルカリ土類金属酸化物を

350 ppm以下としたY₂O₃焼結体とすることが好ましい。

【0045】

ここで、前記Y₂O₃焼結体中の金属元素を前記範囲としたのは、不純物量を低減させ、より耐食性を高めるためであり、より好ましくは質量基準でSiがSiO₂換算で150 ppm以下、FeをFe₂O₃換算で35 ppm以下、AlをAl₂O₃換算で80 ppm以下、TiをTiO₂換算で70 ppm以下、CaをCaO換算で30 ppm以下、CeをCeO₂換算で30 ppm以下、アルカリ土類金属酸化物を200 ppm以下の含有量とする。

【0046】

また、前記Y₂O₃焼結体は10 MHz～5 GHzにおける誘電損失(tan δ)が2×10⁻⁴以下であることが好ましい。

【0047】

ここで、誘電損失(tan δ)を前記範囲としたのは、2×10⁻⁴より高いと半導体製造装置内で発生する高周波及びマイクロ波を吸収し、無駄な発熱が多く、プラズマの発生効率に影響するエネルギーのロスが大きくなるからである。本発明のY₂O₃焼結体では、99.9質量%以上と高純度とし、かつ誘電損失に影響する不純物や格子欠陥をなるべく少なくして低誘電損失としている。

【0048】

なお、前記Y₂O₃焼結体の誘電損失は、高周波領域(10～1000 MHz)におけるY₂O₃焼結体の誘電損失(tan δ)を高周波電流電圧法で測定した時の値が、2×10⁻⁴以下で、かつマイクロ波領域(1～5 GHz)におけるY₂O₃焼結体の誘電損失(tan δ)を空洞共振器法で測定した時の値も2×10⁻⁴以下である。

【0049】

また、前記Y₂O₃焼結体の密度は4.8 g/cm³以上であることが好ましい。密度が4.8 g/cm³より低い場合には、焼結体中に多数の気孔が存在し、この影響により焼結体表面には多数の凹凸が存在するため、焼結体表面のハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに曝される表面積が多くなり、耐食性が低下するためである。

【0050】

また、前記 Y_2O_3 焼結体中の残留炭素量としては、0.5質量%以下とすることが好ましい。 Y_2O_3 焼結体中の残留炭素量が0.5質量%を超えて存在すると、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに対する耐食性が低下するばかりか、残留炭素が Y_2O_3 焼結体の粒界等に多数存在した場合には、強度等の機械的特性に悪影響を及ぼす為である。

【0051】

また、前記 Y_2O_3 焼結体の熱伝導率は20W/m·K以下とすることが好ましい。20W/m·Kより高い熱伝導率では、半導体製造装置への入力エネルギーの増加を図り、よりプラズマを高密度化しようとした場合に、入力エネルギーが熱エネルギーとして系外へ放出されてしまうため、エネルギーロスが多くなり生産性が向上しないからである。

【0052】

なお、前述の密度の値はアルキメデス法により測定した値を用いており、残留炭素量は炭素分析装置（堀場製作所製EMIA-511型）により測定した値を用いており、熱伝導率はJIS R 1611に基づきレーザーフラッシュ法にて測定した値を用いている。

【0053】

また、色ムラの問題を前述したが、本発明の Y_2O_3 焼結体の色としては、色相をH、明度をV、彩度をCとしたときに、H V/Cで表されるマンセル記号において、Hが9.0～10.0あるいは5.0R、9.0～10.0YR、2.0～5.0Yのいずれかであり、Vが7.0～9.5であり、Cが0.5～3.0の値のうちのいずれかの組み合わせの色となる。

【0054】

なお、前記マンセル表色系とは、色相・明度・彩度のそれぞれ独立した三種の色の性質（三属性）によって一つの色を表示する形をとるもので、JIS標準色表として採用されている色の表し方のことである。マンセル記号は、H V/C（色相 明度/彩度）の順に書き表し、例えば5R 8/2は、5アール8の2と読む。また、彩度0のものを無彩色と言いN 9.0（白）やN 1.0（黒）のように

Nプラス明度で表す。

【0055】

次に本発明のY₂O₃焼結体の製造方法を示す。

【0056】

まず、粉碎用のミルにイオン交換水を溶媒としてイットリア粉末を投入して1 μ m以下に湿式粉碎した後、有機バインダーを添加してスラリーを作製する。

【0057】

ここで、前記湿式粉碎後のイットリア粉末の粒径を1 μ m以下としたのは、1 μ mより大きな粒径とすると、焼結性が悪く、より高い焼成温度としなければならず、焼成コストのアップにつながるからである。

【0058】

また、前記スラリー作製に使用する粉碎用ミルには例えばボールミルを用いることが可能である。このボールミルのメディアには、メディアの摩耗を抑え、該スラリーにメディアの摩耗粉が不純物として混入するのを防止するためには高純度のZrO₂ボールを用いることが有効である。粉碎時間としては120～540時間が好適である。

【0059】

更に、粉碎用ミルとしてはビーズミルを使用することもできる。ビーズミルのメディアとしては、ボールミルと同様に高純度のZrO₂ビーズを用いることがより細かい粉碎粒度を得る点においても好適である。粉碎時間としては60～360時間粉碎すれば所望の粒度は得られるが、粉碎時間を長時間とするほどより細かい粒度とすることができます。

【0060】

更に、前記有機バインダーとしては、パラフィンワックス、ワックスエマルジョン（ワックス+乳化剤）、PVA（ポリビニールアルコール）、PEG（ポリエチレングリコール）、PEO（ポリエチレンオキサイド）等の使用が有効である。

【0061】

また、前記溶媒についてはイオン交換水のみならず、有機溶媒等も使用できる

【0062】

そして、スラリー作製後、前記スラリーをスプレードライ装置にて造粒し、それを用いて静水圧プレス成形により成形後、切削加工により所定形状にする。

【0063】

ここで、前記成形は目的とする部材の形状に合わせてその方法を選択すればよし、具体的には金型プレス成形等の乾式成形方法や鋳込み成形、押出成形、射出成形、テープ成形等の湿式成形方法等による成形も可能である。

【0064】

そして前記のようにして成形した成形体を必要に応じて400～600℃の温度で脱脂して、成形体中の有機バインダーを分解除去した後、大気雰囲気または酸素雰囲気中にて、15℃/Hrの昇温速度で1600～1700℃まで昇温して焼成する。

【0065】

ここで、前記昇温速度を15℃/Hr以下としたのは、昇温速度を15℃/Hrより速くすると、Y₂O₃焼結体が内部まで緻密化するために必要な熱量が足りず、前記表面近傍の結晶粒子のみが熱エネルギーを受けて粒成長するために、内部の結晶粒子径との差が大きくなり好ましくない。より好ましくは、Y₂O₃焼結体の厚さと焼成炉の容量にもよるが、1m³以上の容量を有する焼成炉において12℃/Hrの昇温速度するのが良い。

【0066】

また、前記酸素雰囲気中で焼成する際には、大気中、好ましくは酸素濃度50体積%以上、より好ましくは80体積%以上が焼結体をより高密度化させるためには望ましい。

【0067】

なお、前記酸素雰囲気中での焼成は大気雰囲気中よりも焼結体をより緻密化させることが可能である。一般に焼結体を高密度化させるためには、焼結過程において気孔内に取り込まれた雰囲気ガスが外部に排除が必要であり、大気雰囲気中での焼成の場合、気孔内に取り込まれる雰囲気ガスは空気即ち酸素と

窒素ガスであるのに対し、酸素雰囲気焼成では酸素ガスのみとなる。本発明の焼結体は酸化物セラミックスであるため、結晶粒界での元素の拡散速度は、窒素に比べ酸素の方が拡散し易い。そのため、酸素雰囲気中で焼成することにより、焼結体の密度向上を図ることが可能となる。

【0068】

次に本発明の耐食性部材を用いたエッティング装置を図1に示す。

【0069】

図1中、1はチャンバーを、2はクランプリングまたはフォーカスリングを、3は下部電極を、4はウエハを、5は誘導コイルを示す。

【0070】

本装置では、チャンバー1の中にハロゲン系腐食性ガスを注入し、周りに巻かれている誘導コイル5に高周波電力を印加して、ガスをプラズマ化する。また、下部電極3にも高周波電力を与え、バイアスを発生させ、クランプリング2で固定されたウエハ4に所望のエッティング加工を行う。

【0071】

本装置にて発生したプラズマはチャンバー1や、ウエハ4を固定しているクランプリング2に接触するために、これらの部品は特に腐食を受けやすい。そこでチャンバー1やクランプリング2を本発明の耐食性部材で形成することによって、優れた耐食性を示し、また熱衝撃による割れ等も防止することが可能となる。

【0072】

また、本発明は前記チャンバーおよびクランプリング、マイクロ波導入窓、ノズル、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をはじめとする半導体・液晶製造装置（エッチャーやCVD等）の中でも特に腐食性ガスまたはそのプラズマに対して高い耐食性を求められる部材に適用できるものである。

【0073】

【実施例】

本発明の実施例について以下に詳細を示す。

【0074】

(実施例1)

原料粒径と純度をより、 Y_2O_3 焼結体の表面近傍と内部の結晶粒子径の差と、色ムラの状態を確認し、更にそれらの耐食性評価を実施した。

【0075】

まず、焼成後に表1に示すような純度となる Y_2O_3 粉末を準備する。これを、ビーズミルに溶媒となるイオン交換水とともに投入し、 ZrO_2 ビーズにて最大360時間湿式粉碎した後表1に示すような粒径としたスラリーとする。そしてPVAを有機バインダーとしてスラリーに添加して調整し、このスラリーをスプレードライ装置にて造粒して造粒粉体を得る。

【0076】

その後、前記造粒粉体を金型プレス成形にて外径60mm、厚さ50mmの円柱形状に成形した後、それを1650℃の温度で焼成して Y_2O_3 焼結体試料を得た。

【0077】

そして、前記試料を円柱形状の軸方向に中央から切断し、その断面を目視で観察して色ムラが生じているか確認する。さらには前記断面部を鏡面研磨した後、エッティングして結晶粒子の大きさを走査電子顕微鏡（日立製S-800）にて測定して、その表面近傍と内部の平均結晶粒子径を比較した。

【0078】

また前記試料表面に再び鏡面加工を施し、この試料をRIE（Reactive Ion Etching）装置にセットして Cl_2 ガス雰囲気下でプラズマ中に3時間曝し、その前後の重量減少量から1分間当たりのエッティングレートを算出し、基準試料として用意したアルミナ焼結体（アルミナ含有量99.5質量%）のエッティングレートを1としたときの相対比較値として求め、この相対比較値が0.5以下のものを優れたものとした。

【0079】

試験結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

No.	Y ₂ O ₃ 純度 (質量%)	粉碎粒径 (μm)	焼成温度 (°C)	昇温速度 (°C/時間)	焼結体密度 (g/cm ³)	表面近傍と内部の 結晶粒子径の差(μm)	色ムラ 評価結果	エッティングレート比 (Å/min)
*1	95.0	1.0	1650	15	5.01	5	○	0.9
*2	98.0	1.0	"	15	4.98	8	○	0.78
*3	99.0	1.0	"	15	4.96	11	○	0.70
*4	99.5	1.0	"	15	4.90	15	○	0.68
*5	99.9	1.5	"	10	4.56	19	○	1.20
*6	"	1.2	"	10	4.67	20	○	0.85
*7	"	1.0	"	20	4.80	42	×	0.48
8	"	1.0	"	15	4.80	25	○	0.42
9	"	1.0	"	10	4.85	16	○	0.39
*10	"	0.9	"	20	4.86	40	×	0.40
11	"	0.9	"	15	4.90	22	○	0.37
12	"	0.9	"	10	4.94	12	○	0.35
*13	"	0.8	"	20	4.89	36	×	0.38
14	"	0.8	"	15	4.95	15	○	0.34
15	"	0.8	"	10	4.98	3	○	0.31
*16	"	0.7	"	20	4.91	32	×	0.36
17	"	0.7	"	15	4.97	8	○	0.33
18	"	0.7	"	10	5.02	1	○	0.30

*は本発明範囲外を示す。

表から、Y₂O₃純度の低い試料No. 1～4については、耐食性に劣る結果となり良好でない。

【0081】

また、試料No. 5、6については、粉碎粒径が1 μmより大きいために、1650°Cの焼成温度では十分に緻密化しておらず良好でない。

【0082】

また、試料No. 7、10、13、16は、粉碎粒径を1 μm以下とし十分に緻密化しており、耐食性についても良好であるが、焼結体表面近傍と内部の結晶粒子径の差が30 μmより大きくなり、色ムラが発生してしまったために良くない。

【0083】

これらと比較して、試料No. 8、9、11、12、14、15、17、18は、粉碎粒径を1 μm以下としているため、1650°Cの焼成温度でも十分に緻密化しており、表面近傍と内部の結晶粒子径の差が30 μm以下で色ムラもなく、さらには高純度、高緻密化しているために耐食性も良好である。

【0084】

また、前記本発明のY₂O₃焼結体の色は、マンセル表色系におけるマンセル記号H V/C (色相 明度/彩度) で表すとN 9. 0 (白色) のものや、H (

色相) が 10 YR または 2.5 Y、V (明度) が 8.0 ~ 9.5、C (彩度) が 0 ~ 2 の範囲内で示される色を示していた。

【0085】

更には、前記表1の試料No. 8について、その誘電損失 ($\tan \delta$) を高周波領域 (10 ~ 1000 MHz) は高周波電流電圧法で、またマイクロ波領域 (1 ~ 5 GHz) を空洞共振器法により測定した。その結果、10 MHz ~ 5 GHzにおいては 1.1×10^{-4} であり、1 GHz ~ 5 GHz では 0.5×10^{-4} と低く良好であった。

【0086】

また、同様の試料を用いて炭素分析装置 (堀場製作所製 EMA-511型) にて炭素量を測定したところ、炭素量は 0.45 質量% であった。

【0087】

また、JIS R 1611に基づきレーザーフラッシュ法にて熱伝導率を測定したところ 18 W/m·K であった。

【0088】

また、 Y_2O_3 焼結体中の不純物量について、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析装置 (島津製作所製 ICP-S-8100) で測定したところ、金属元素が質量基準で、Si を SiO_2 換算で 250 ppm、Fe を Fe_2O_3 換算で 86 ppm、Al を Al_2O_3 換算で 93 ppm、Ti を TiO_2 換算で 90 ppm、Ca を CaO 換算で 37 ppm、Ce を CeO_2 換算で 26 ppm、アルカリ土類金属酸化物を 180 ppm 含有していた。

【0089】

【発明の効果】

本発明の構成によれば、Y を Y_2O_3 換算で 99.9 質量% 以上含む Y_2O_3 焼結体からなり、前記焼結体の表面近傍の平均結晶粒子径と内部の平均結晶粒子径の差を $30 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、 Y_2O_3 焼結体の焼成を従来よりも低温で実施しようと原料粉体を微粒化し焼結性を高めた際に、焼成後に焼結体表面と内部に色ムラを発生させることなく、機械的特性も低下することがない。

【0090】

また、前記 Y_2O_3 焼結体中の金属元素含有量を質量基準で、Siを SiO_2 換算で300 ppm以下、Feを Fe_2O_3 換算で50 ppm以下、Alを Al_2O_3 換算で100 ppm以下、Tiを TiO_2 換算で100 ppm以下、Caを CaO 換算で50 ppm以下、Ceを CeO_2 換算で50 ppm以下、アルカリ土類金属酸化物を350 ppm以下とすることにより、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに対して高い耐食性を示す。

【0091】

さらに、前記 Y_2O_3 焼結体の10 MHz～5 GHzにおける誘電損失を 2×10^{-4} 以下とすることにより、半導体製造装置内で発生する高周波及びマイクロ波を吸収しにくく、装置内で無駄な発熱がなくなり、エネルギーロスが少なくなるために、良好なプラズマの発生効率を得ることができる。

【0092】

また、前記 Y_2O_3 焼結体の密度を $4.8 g/cm^3$ 以上とすることにより、焼結体中および表面の気孔が少なくできるため、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに曝される表面積が少なく、良好な耐食性を得ることが可能となる。

【0093】

また、前記 Y_2O_3 焼結体を、平均粒径が $1 \mu m$ 以下の原料粉末により成形された成形体を $15^\circ C/Hr$ 以下の昇温速度で $1600 \sim 1700^\circ C$ の焼成温度で焼成する製造方法を用いて製造することにより、焼結体表面近傍と内部で色ムラを生じることがなく外観良好で、より高密度な Y_2O_3 焼結体を得ることができる。

【0094】

また、前記 Y_2O_3 焼結体を半導体製造装置用耐食性リングとして用いることにより、高耐食性とでき、部品交換等の頻度を少なくするために、製造コストを抑えることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の Y_2O_3 焼結体を用いた耐食性部材の応用例であるエッチング装置の

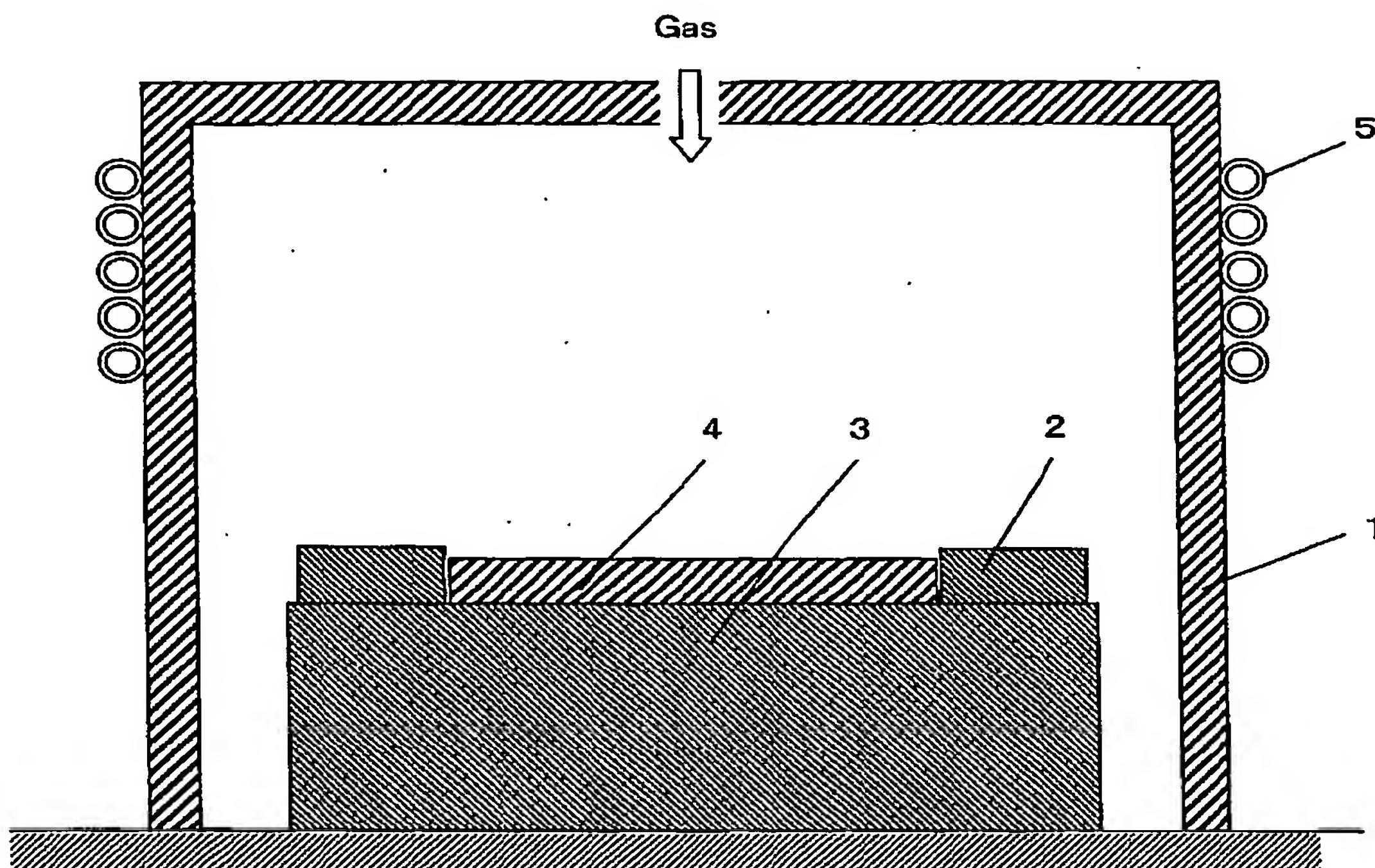
概略図である。

【符号の説明】

- 1：チャンバー
- 2：クランプリングまたはフォーカスリング
- 3：下部電極
- 4：ウエハ
- 5：誘導コイル

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 Y_2O_3 焼結体を焼成しようとすると、その焼成温度は高く、専用の焼成炉を必要とするために、著しく製造コストがアップする。そのため、従来よりも微粉とした Y_2O_3 粉末を用い、焼成温度を下げようとしたが、焼結体表面近傍と内部の結晶粒子径の差が原因と見られる色ムラが発生し、著しく外観を損ねるものしか得られていなかった。

【解決手段】 平均粒径が $1 \mu m$ 以下の原料粉末により成形された成形体を、 $15^{\circ}C/Hr$ 以下の昇温速度で、 $1600 \sim 1700^{\circ}C$ の焼成温度で焼成することにより、 Y_2O_3 焼結体の表面近傍と内部の平均結晶粒子径の差を $30 \mu m$ 以下とでき、色ムラの発生もなく、従来よりも低温で焼成可能な Y_2O_3 焼結体を得ることが可能となる。

【選択図】 図 1

特願 2003-203187

出願人履歴情報

識別番号 [000006633]

1. 変更年月日 1998年 8月21日

[変更理由] 住所変更

住所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
氏名 京セラ株式会社